مراجعة (السنة الثانية)

ماذا يجب أن نعرف في درس الناقلية ؟

- يجب أن نعرف أن وجود الشوارد في محلول مــائي ضروري لضمان الناقلية الكهربائية لهذا المحلول .

نعلم أن للتيار الكهربائي طبيعة إلكترونية في النواقل المعدنية وطبيعة شاردية في المحاليل الشاردية ، أي أن المحلول الجزيئي لا ينقل التيار الكهربائي .

الناقلية (G) لمحلول هي مقلوب مقاومته (R) : $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U}$ ، حيث تقاس G بـ $Siemens$ و R بـ Ohm ، أما شدة التيار الكهربائي (I) والتوتر الكهربائي (U) يقاسان على الترتيب بـ $Ampère$ و $Volt$

ملاحظة : لا نستعمل في قياس الناقلية مولدا للتيار المستمر ، لأنه يحلّ المحلول كهربائيا ممّا يؤثر على الناقلية لهذا المحلول ، بل نستعمل مولدا للتيار المتناوب ، حيث (I) هو الشدة المنتجة للتيار المتناوب و (U) التوتر المنتج له . (درس التيار المتناوب مبرمج فقط لشعبة الرياضيات والتقني ريـاضي في السنة الثانية) .

- يجب أن نعرف العلاقة بين ناقلية محلول (G) وناقليته النوعية (σ) والعوامل المتعلّقة بخليّة القيــاس .

لدينا : $G = K\,\sigma$ ، حيث σ هي الناقلية النوعية وتقاس بـ $S.m^{-1}$ و K هو ثابت خليّة القيــاس : $K = \frac{S}{L}$ ، حيث :

S : سطح إحدى صفيحتي الخلية (m^2) و L : البعد بين الصفيحتين (m) . وحدة K هي (m)

- يجب حُسن استغلال الرسم البيــاني الذي يُعطي تغيرات الناقلية بدلالة التركيز $G = f(C)$ من أجل تحديد التركيز المجهول لمحلول . الرسم البياني يكون عبارة عن خط مستقيم في حالة محلول تركيزه محصور بين $10^{-3}\ mol/l$ و $10^{-2}\ mol/l$

مثال :

نريد تحديد التركيز المولي لمحلول (S) لكلور البوتــاسيوم $(K^+_{aq}\ ,\ Cl^-_{aq})$. من أجل هذا نحضّر انطلاقا من محلول آخر لكلور البوتاسيوم (S_0) تركيزه $C_0 = 10^{-2}\ mol/l$ محاليل أخرى S_1 ، S_2 ، S_3 بواسطة التمديد تراكيزها :

$C_1 = 5\times10^{-3}\ mol/l$ ، $C_2 = 2\times10^{-3}\ mol/l$ ، $C_3 = 10^{-3}\ mol/l$

نقيس ناقلية كل هذه المحاليل بالطريقة التالية :

نثبّت التوتر بين صفيحتي الخلية $U = 1\ Volt$ ثم نغمر الخلية بالتتالي في كل المحاليل ، ومن أجل كل محلول نقيس شدة التيار ، ثم نملأ النتــائج في الجدول التالي :

المحلـول	S_0	S_1	S_2	S_3	S
$C\ (mmol/L)$	10	5	2	1	
$I\ (mA)$	1,31	0,70	0,28	0,15	0,91

1 – هل تتغيّر الناقلية لو استعملنا توترا $U' = 2\ Volt$ ؟

2 – ارسم البيــان $G = f(C)$

3 – احسب ناقلية المحلول (S) .

4 - لو فرضنا أن تركيز المحلول (S) كان 10 مرات أكبر من الذي حسبناه ، هل تكون هذه الطريقة صحيحة في حساب تركيز المحلول (S) ؟

الحل

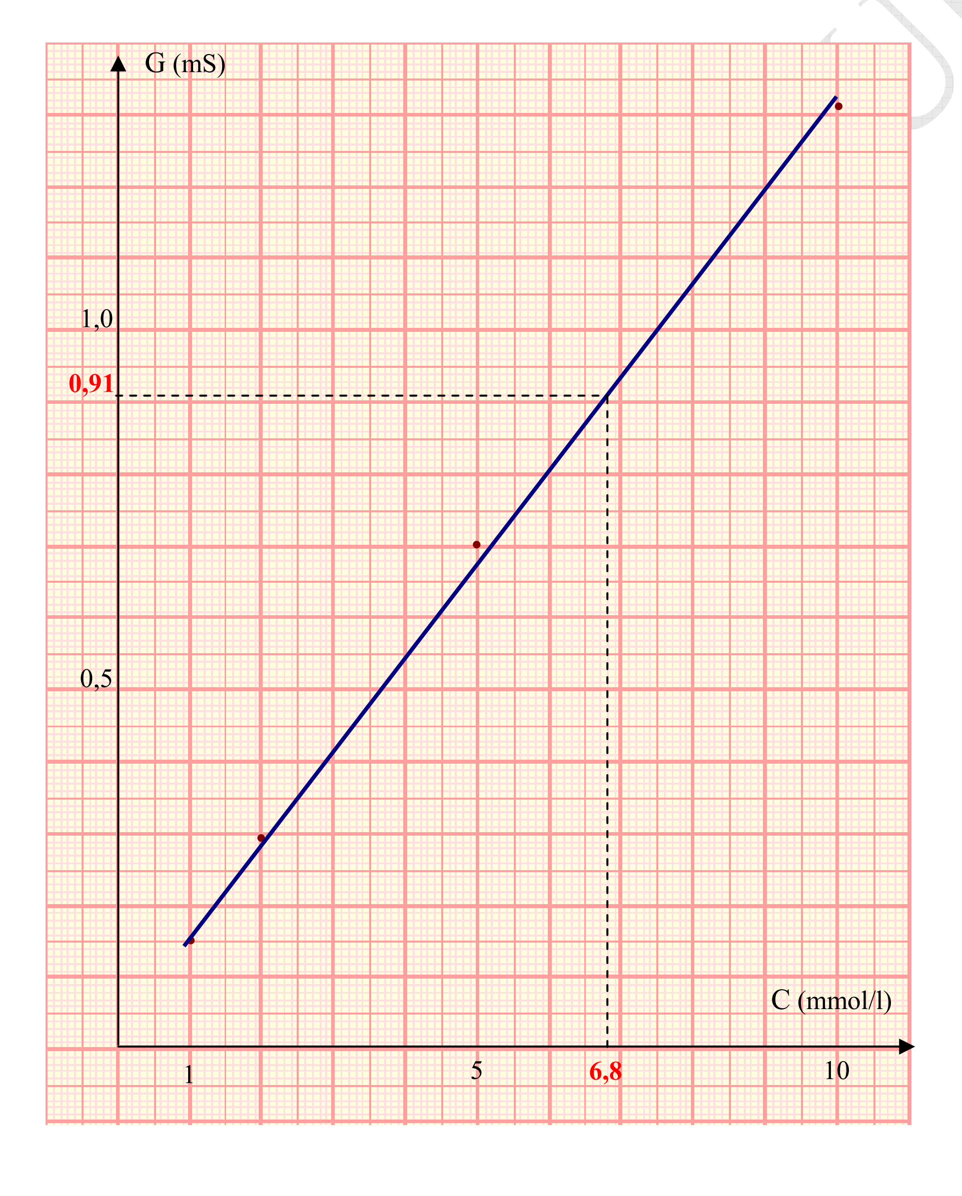
1 - لو ضاعفنا التوتر بين الصفيحتين تتضاعف كذلك شدة التيار ، بحيث تبقى الناقلية ثابتة ، لأن الناقلية هي ميزة خاصة بالجزء من المحلول المحصور بين صفيحتي الخلية .

نفس الشيء بالنسبة لناقل أومي ، عندما نزيد في قيمة التوتر المطبق بين طرفيه تزداد شدة التيار المارة به ، بحيث تبقى مقاومته R ثابتة في حدود خطية العلاقة بين التوتر وشدة التيار $R = \dfrac{U}{I}$.

2 - لدينا : $G = \dfrac{I}{U}$. نملأ جدولا به قيمتا C و G

$C\ (mmol/L)$	10	5	2	1
$G\ (mS)$	1,31	0,70	0,28	0,15

الرسم البياني $G = f(C)$ (الشكل – 3)



الشكل - 3

3 - من أجل استنتاج التركيز المولي للمحلول (S) ، نحدد قيمة ناقليته على محور التراتيب $G = 0,91S$ ثم نقوم باسقاطها على البيــان ونستنتج على محور الفواصل التركيز المولي لهذا المحلـول :

$C = 6,8\ mmol/l$

4 – يصبح التركيز المولي في هذه الحـالة

$C' = 6,8 \times 10 = 68\ mmol/l$

وهذه القيمة أكبر من $10^{-2}\ mol/l$ ، وبالتالي التناسب لا يتحقق بين الناقلية والتركيز ، أي البيان لا يكون عبارة عن مستقيم .

• **يجب أن نعرف العلاقة بين الناقلية النوعية (σ) لمحلول شاردي ممدّد والناقلية المولية الشاردية للأفراد الكيميــائية والتراكيز المولية لهذه الأفراد .**

المحلول المائي للمركب $A_x B_y$ هو $(xA^{y+} ,\ yB^{x-})$. تُعطى الناقلية النوعية لهذا المحلول بالعلاقة التالية :

$$\sigma = \lambda_{A^{y+}} \left[A^{y+}\right] + \lambda_{B^{x-}} \left[B^{x-}\right]$$

حيث $\lambda_{A^{y+}}$ و $\lambda_{B^{x-}}$ الناقليتان النوعيتان الموليتان الشارديتان لكل من A^{y+} و B^{x-} وتقاسان بـ $(S.m^2.mol^{-1})$.

انتهت المراجعة

---

1 - المتابعة الزمنية لتحوّل كيميــائي بواسطة قياس الناقلية

نأخذ كمثال انحلال 2 – كلورو – 2 – ميثيل بروبان في الماء ، حيث أن هذا التفاعل تــام وبطئ بالنسبة لتقنية المتابعة بقياس الناقلية .

$$CH_3-C(CH_3)_2-Cl_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} = CH_3-C(CH_3)_2-OH_{(aq)} + H_3O^+ + Cl^-_{(aq)}$$

لدينا في هذا التحوّل الكيميــائي فردان كيميائيان شارديان ، هما : شاردة الهيدرونيوم H_3O^+ و شاردة الكلور Cl^- .

إذن يمكن متابعة التحول بقياس الناقلية .

نضع كمية من 2 – كلورو – 2 – ميثيل بروبان قدرها $n_0\ mol$ في كمية زائدة من الماء ، بحيث يكون حجم المزيج V .

لدينا في اللحظة t الناقلية النوعية للمحلول هي :

$$\sigma(t)=\lambda_{H_3O^+}[H_3O^+]+\lambda_{Cl^-}[Cl^-] \qquad (1)$$

نُنشئ جدول التقدم

معادلة التفاعل		$R\text{-}Cl_{(aq)}$ +	$2\,H_2O_{(l)}$ =	$R\text{-}OH_{(aq)}$ +	$H_3O^+_{(aq)}$ +	$Cl^-_{(aq)}$
حالة الجملة	التقدم	كمية المـــادة بـ (mol)				
الحالة الابتدائية	0	n_0	زيادة	0	0	0
الحالة الانتقالية	$x(t)$	$n_0 - x(t)$	زيادة	$x(t)$	$x(t)$	$x(t)$
الحالة النهائية	$x_{max} = n_0$	$n_0 - x_{max} = 0$	زيادة	x_{max}	x_{max}	x_{max}

ملاحظة : اختصارا رمزنا للجذر الألكيلي $-C_4H_9$ بـ R .

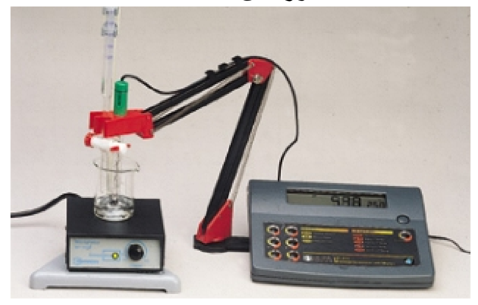
في اللحظة t يكون التقدم $x(t)$ مساويا لعدد مولات Cl^- وكذلك H_3O^+ : $x(t) = n_{Cl^-} = n_{H_3O^+}$

لدينا $\left[H_3O^+\right] = \dfrac{n_{H_3O^+}}{V}$ و $\left[Cl^-\right] = \dfrac{n_{Cl^-}}{V}$. وبالتعويض في العلاقة (1) نكتب :

$$\sigma(t) = \lambda_{H_3O^+}\frac{n_{H_3O^+}}{V} + \lambda_{Cl^-}\frac{n_{Cl^-}}{V}$$

$$\sigma(t) = \frac{x(t)}{V}\left(\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}\right)$$

صورة عن Bordas



الشكل- 4 . جهـاز قياس الناقلية

نضع $K = \left(\frac{\lambda_{H_3O^+} + \lambda_{Cl^-}}{V}\right)$ وهو ثابت بالنسبة لمحلول واحد ، وبالتـالي :

$$\sigma(t) = K.x(t) \qquad (2)$$

ومنه :

تتنـاسب الناقلية النوعية للمحـلـول σ مع تقدم التفـاعل x

في نهاية التفاعل يكون لدينا $\boldsymbol{x(t) = n_0}$ ، لأن المتفاعل المحدّ هو 2 – كلورو – 2 – ميثيل بروبان . وتكون حينذاك قيمة الناقلية النوعية المحلول هي القيمة النهـائية σ_{final} ، وبالتـالي نكتب : $\boldsymbol{\sigma(t) = Kn_0}$ ، ومنه $K = \frac{\sigma_{final}}{n_0}$

بالتعويض في العلاقة (2) نجد :

$$x(t) = \frac{n_0}{\sigma_f}\sigma(t)$$

بمعرفة n_0 و σ_f ، يُمكن تمثيل تقدم التفاعل بدلالة الزمن (الشكل – 5) ، وذلك بقياس ناقلية المحلول في كل لحظة خلال التفاعل ، وهذا هو الهدف ، أي إيجاد التقدم بدلالة الناقلية النوعية .

$x(mmol)$

3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0 100 200 300 400 500 600 $t(s)$

الشكل – 5 . الرسم البياني لتغيرات تقدم التفاعل بدلالة الزمن بأخذ $n_0 = 3mmol$

2 - المتابعة الزمنية لتحوّل كيميـائي بواسطة المعـايرة

الهدف هو الكشف عن كمية مادة فرد كيميائي متفاعل أو ناتج في فترات زمنية متوالية بطريقة المعايرة الحجمية التي تعرفنا عليها في السنة المـاضية .

مثـال :

معايرة ثنـائي اليود I_2 النـاتج في تفاعل محلول يود البوتـاسيوم $(K^+_{(aq)}, I^-_{(aq)})$ مع محلول بيروكسوديكبريتات الصوديوم *(Peroxodisulfate de sodium)* ذي الصيغة $\left(2Na^+, S_2O_8^{2-}\right)$

يحدث التفاعل بين الثنائيتين Ox/Red : I_2/I^- و $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$

نمزج حجمين V_1 من يود البوتاسيوم و V_2 من بيروكسوديكبريتات الصوديوم (حجم المزيج $V_T = V_1 + V_2$)

المعادلتان النصفيتـان :

$$2I^- = I_2 + 2e^-$$

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- = 2SO_4^{2-}$$

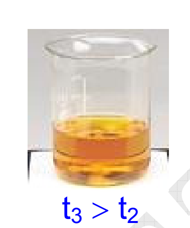
معادلة الأكسدة – إرجـاع :

$$2\,I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_{2(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

هذا التفاعل بطيء ، بحيث يتحول النـاتج تدريجيا للون الأسمر (الشكل – 6)


t_1


$t_2 > t_1$


$t_3 > t_2$

الشكل – 6 . تحوّل الناتج تدريجيا في اللحظات t_1 ، t_2 ، t_3

للمزيد ←

ثنـائي اليود I_2 جسم صلب ، ولما نحلله في المـاء نحصل على محلول لليود $I_{2\,(aq)}$.
اللون الأسمر لناتج التفاعل سببه لون شوارد ثلاثي اليود (I_3^-) ،لأن في الحقيقة ثنائي اليود الناتج يتحلل بوجود شوارد اليود (I^-) ، بحيث يتكون معقد *(Complexe)* جزيئي بين ثنائي اليود وشاردة اليود (I^-) حسب المعادلة :
$I_2 + I^- = I_3^-$. لهذا يجب أن نستعمل زيادة من يود البوتاسيوم .
وتكون بذلك معادلة الأكسدة – إرجـاع :

$$3\,I^-_{(aq)} + S_2O_8^{2-}{}_{(aq)} = I_3^-{}_{(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)}$$

نلاحظ وجود *3 moles* من شوارد I^- في المعادلة ، بحيث أن *2 moles* من أجل تكوين *1 mole* من ثنائي اليود (I_2) و *1 mole* من أجل تكوين المعقد مع ثنائي اليود الناتج .
نلاحظ أن عدد مولات ثنائي اليود الناتج هو نفس عدد مولات المعقد (I_3^-) ، وبالتالي معايرة (I_3^-) تؤول لمعايرة I_2 ، لهذا لا مانع أن نكتب في معادلة الأكسدة – إرجاع I_2 بدل I_3^- .

طريقة المعـايرة :

نأخذ في كأس حجما V من المزيج المتفاعل في اللحظة (t) ونغمره في الثلج المهشّم أو نضيف له الماء المقطر البارد ، وذلك من أجل توقيف التفاعل (تقدم هذا التفاعل شبه منعدم في البرودة) .

لا يمكن أن نعاير ثنائي اليود وهو يتشكل في نفس الوقت ، لهذا يجب توقيف التفاعل .

نملأ السحاحة بمحلول ثيوكبريتات الصوديوم *(Thiosulfate de sodium)* ، الذي صيغته $(2\,Na^+_{(aq)}, S_2O_3^{2-}{}_{(aq)})$ ، وهو المحلول الذي نعاير به في هذه العملية ، تركيزه المولي (C) .

نضيف تدريجيا هذا المحلول للكأس ، ولمـا يكاد يختفي اللون الأسمر نضيف للمزيج صمغ النشأ (*Empois d'amidon*) ، فيصبح لون المزيج أزرق داكن .

نواصل إضافة محلول ثيوكبريتات الصوديوم حتى يختفي اللون الأزرق ، حينذاك نكون قد صببنا حجما V_E من هذا المحلول ، وهو الحجم اللازم للتكافؤ ($V_{Equivalence}$)

يمكن إضافة مادة الثيودان (*Thiodène*) بدلا من صمغ النشأ .

تنبيه : لا نضيف صمغ النشأ قبل المعايرة ، لأننا لو فعلنـا ذلك فإن المركب الذي ينتج عن ثنـائي اليود مع صمغ النشأ بكمية كبيرة يؤثر ببطء شديد على شوارد الثيوكبريتات ، وهذا يؤدي إلى خطأ في المعايرة !

لكن في نصوص التمارين يمكن أن تجد العبارة : << نضيف للكأس صمغ النشأ ونعاير ...>> وذلك اختصارا للنص فقط .

للمزيد ←

- النشأ هو بوليمر(Polymère) للغليكوز ، أي هو ناتج ترابط جزيئات الكليكوز مع بعضها ، بحيث تكون فيه اللبنة (Motif) ذات شكل لولبي . اللون الأزرق الداكن ناتج عن تعلّق جزيئات ثنائي اليود داخل الأشكال اللولبية للنشأ .
لا يمكن لثنائي اليود الارتباط داخل النشأ إلا في البرودة وفي وسط معتدل أو حمضي .
- إذا سخنا المزيج أو أضفنا له محلولا أساسيا ، فإن اللون الأزرق يختفي تلقائيا .
- نحضر في المخبر صمغ النشأ كما يلي :
مثلا نريد تحضير محلول بـ 5% ، نحل 5 g من النشأ في 100 mL من الماء المقطر ، ثم نضيف هذا المحلول إلى 900 mL من الماء الساخن (في درجة الغليان) . نبرد الناتج ثم نقوم بترشيحه ، فيكون الناتج هو صمغ النشأ .
بنفس الطريقة نحضر صمغ النشأ بـ 1% باستعمال 0,1g من النشأ ، وإذا استعملنا 10g نكون قد حضرناه بـ 10 % .
- مادة الثيودان هي النشأ ممزوج مع مـادة البولة (L'urée) .

معادلة تفـاعل ثيوكبريتات الصوديوم مع ثنائي اليود :

الثنائيتان Ox/Rd همـا : I_2/I^- و $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$. ($S_4O_6^{2-}$ هي شاردة *Tétrathionate*)

المعادلتان النصفيتان :

$$I_2 + 2\,e^- = 2\,I^-$$

$$2\,S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\,e^-$$

معادلة الأكسدة – إرجـاع :

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{2-} = S_4O_6^{2-} + 2\,I^-$$

جدول تقدّم تفـاعل المعايرة :

معادلة التفاعل		$2\,S_2O_{3\,(aq)}^{2-}$ +	$I_{2(aq)}$ =	$2\,I^-_{(aq)}$ +	$S_4O_6^{2-}$
حالة الجملة	التقدم	كمية المـادة (mol)			
الحالة الابتدائية	0	$n\,(S_2O_3^{\,2-})_E$	$n(I_2)$	0	0
الحالة النهائية	x_{max}	$n\,(S_2O_3^{\,2-})_E - 2\,x_{max} = 0$	$n(I_2) - x_{max} = 0$	$2\,x_{max}$	x_{max}

المتفاعل المحد في هذا التفاعل قبل التكافؤ هو شوارد الثيوكبريتات ($S_2O_3^{2-}$) .

عند التكافؤ يكون لدينا :

$$n\,(S_2O_3{}^{2-})_E - 2\,x_{max} = 0 \qquad (1)$$

$$n(I_2) - x_{max} = 0 \qquad (2)$$

من العلاقة (1) نستخرج عبـارة x_{max} ونعوّضـها في العلاقة (2) ، نجد : $n(I_2) = \frac{1}{2} n(S_2O_3{}^{2-})$.

ولدينا $n(S_2O_3{}^{2-}) = C\,V_E$ ، ومنه : $n'(I_2) = 0,5\;CV_E$

هذه الكمية من ثنائي اليود موجودة في الحجم V من المزيج (الذي عايرناه) ، أما في المزيج المتفاعل يوجد $n(I_2) = \frac{1}{2}\frac{V_T}{V} CV_E$

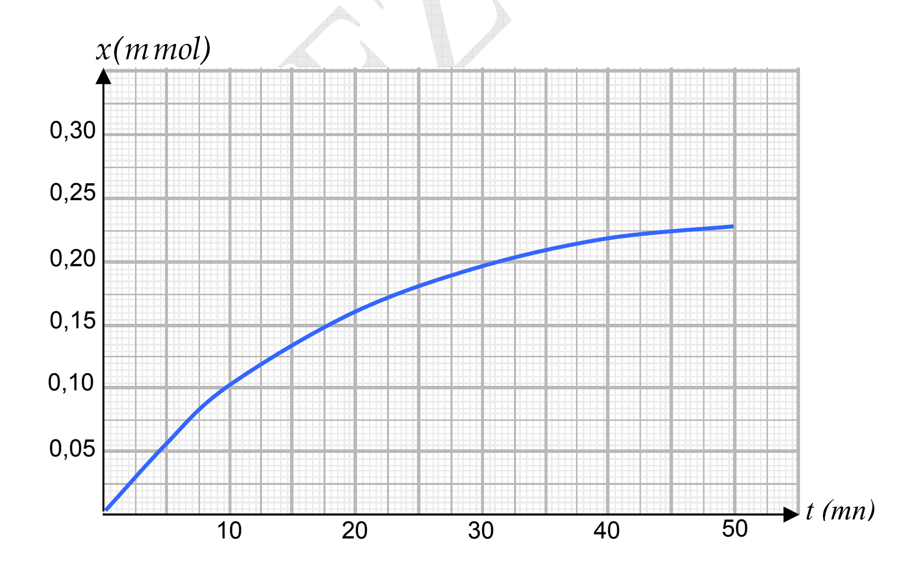
جدول تقدم تفاعل شوارد بيروكسو ديكبريتات مع شوارد اليود (التفاعل الذي ندرسه) :

معادلة التفاعل	$2\,I^-{}_{(aq)} \;+\; S_2O_8{}^{2-}{}_{(aq)} \;=\; I_{2(aq)} \;+\; 2\,SO_4{}^{2-}$				
حالة الجملة	التقدم	كمية المـــادة (mol)			
الحالة الابتدائية	0	$n\,(I^-)_0$	$n(S_2O_8{}^{2-})_0$	0	0
الحالة الإنتقالية	$x(t)$	$n\,(I^-)_0 - 2\,x(t)$	$n(S_2O_8{}^{2-})_0 - x(t)$	$x(t)$	$2\,x(t)$

$x(t)$ هو كمية مـادة ثنـائي اليود في اللحظة (t) ، وبالتالي $x(t) = \frac{1}{2}\frac{V_T}{V} CV_E$

وهذا هو الهدف ، أي إيجاد التقدم بدلالة الحجم V_E

نكرر تجربة المعايرة في لحظات مختلفة بإتباع نفس الطريقة السابقة ، فنتمكن بذلك من رسم البيان $x = f(t)$ (الشكل – 7)



الشكل – 7 . تغيرات عدد مولات ثنائي اليود [أو $x\,(t)$] بدلالة الزمن

3 – مفهوم السرعة في التحولات الكيميـائية

3 – 1 - سرعة تشكل فرد كيميـائي

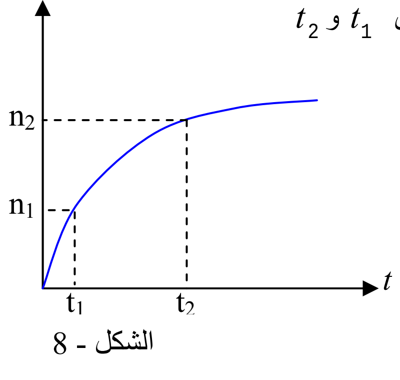
الفرد الكيميـائي المتشكل هو أحد النواتج .

ليكن n_1 كمية المادة المتشكلة من النوع الكيميائي في اللحظة t_1 و n_2 كمية المادة المتشكلة في اللحظة t_2 . نسمي النسبة :

$$v_m = \frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta n}{\Delta t}$$

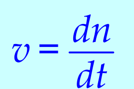
السرعة المتوسطة لتشكل الفرد الكيميائي بين اللحظتين t_1 و t_2

انظر للشكل – 8 .



الشكل - 8

عندما يقترب t_2 من t_1 تؤول السرعة المتوسطة إلى قيمة **السرعة اللحظية** (v) ، وهي مشتق عدد المولات n بالنسبة للزمن .

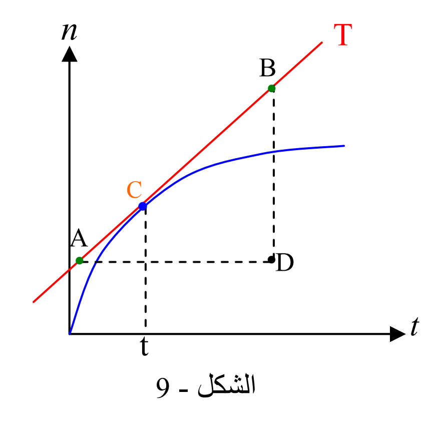


$$v = \frac{dn}{dt}$$

تمثّل السرعة اللحظية ميل المماس T للمنحنى $n = f(t)$ في الشكل - 9 في النقطة (C) من البيان التي فاصلتها (t) .

من أجل تحديد السرعة اللحظية نختار نقطتين كيفيتين من المماس T ونحسب معامل توجيهه الذي يمثل السرعة اللحظية $v = \frac{BD}{AD}$. انظر للشكل – 9 .

إذا كانت وحدة n هي mol ووحدة t هي الساعة ، تكون وحدة السرعة mol/h .



الشكل - 9

3 – 2 - سرعة اختفاء فرد كيميائي

الفرد الكيميائي الذي يختفي هو أحد المتفاعلات ، فإذا كانت كمية مادته في اللحظة t_1 هي n_1 وفي اللحظة t_2 هي n_2 ، تكون السرعة المتوسطة لاختفاء هذا الفرد هي :

$$v_m = -\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} = -\frac{\Delta n}{\Delta t}$$

الإشـارة $(-)$ معناها اختفاء الفرد الكيميـائي .

أما السرعة اللحظية لاختفاء الفرد الكيميـائي فهي مشتق كمية المادة بالنسبة للزمن :

ونحصل عليها بنفس الطريقة السابقة (طريقة المماس) .

$$v = -\frac{dn}{dt}$$

ملاحظة : السرعة قيمة موجبة دائما ، فهنا الميل أو Δn سالب ولما يُضرب في الإشارة $(-)$ تصبح قيمة السرعة موجبة .

3 – 3 - السرعة الحجمية لتشكّل أو اختفاء نوع كيميـائي

ليكن التفاعل الكيميائي المنمذج بالمعادلة الكيميائية : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

نعرف السرعة الحجمية لتشكل واختفاء الأنواع الكيميائية كما يلي ، حيث V هو حجم المزيج و n كمية مادة النوع الكيميـائي :

$v_A = -\frac{1}{V}\frac{dn_A}{dt}$ السرعة الحجمية لاختفاء النوع الكيميائي A

$v_B = -\frac{1}{V}\frac{dn_B}{dt}$ السرعة الحجمية لاختفاء النوع الكيميائي B

$v_C = \frac{1}{V}\frac{dn_C}{dt}$ السرعة الحجمية لتشكل النوع الكيميـائي C

$v_D = \frac{1}{V}\frac{dn_D}{dt}$ السرعة الحجمية لتشكل النوع الكيميـائي D

بما أن الحجم V ثابت أثناء التفاعل ، إذن يمكن كتابة السرعة على الشكل : $v = \dfrac{d\left(\frac{n}{V}\right)}{dt}$ ، ولدينا $\frac{n}{V} = C$ ، وبالتالي : $v = \dfrac{dC}{dt}$

3 – 4 - العلاقة بين هذه السرعـات

حسب معاملات معادلة التفاعل α ، β ، γ ، δ ، فإن كميات المادة المختفية من المتفاعلات والناتجة من النواتج تُكتب خلال المدة Δt على الشكل : $-\dfrac{\Delta n_A}{\alpha} = -\dfrac{\Delta n_B}{\beta} = \dfrac{\Delta n_C}{\gamma} = \dfrac{\Delta n_D}{\delta}$ ، وبالتقسيم على Δt نكتب :

$-\dfrac{1}{\alpha}\dfrac{\Delta n_A}{\Delta t} = -\dfrac{1}{\beta}\dfrac{\Delta n_B}{\Delta t} = -\dfrac{1}{\gamma}\dfrac{\Delta n_C}{\Delta t} = -\dfrac{1}{\delta}\dfrac{\Delta n_D}{\Delta t}$ ، وعندما تنتهي Δt إلى الصفر فإن $\dfrac{\Delta n}{\Delta t}$ تنتهي إلى $\dfrac{dn}{dt}$ ، وبالتالي :

$$\frac{v_A}{\alpha} = \frac{v_B}{\beta} = \frac{v_C}{\gamma} = \frac{v_D}{\delta}$$

ملاحظة

نستفيد خاصة من هذه العلاقة في تحديد سرعة تشكل أو اختفاء كل الأنواع الكيميائية في تحول كيميائي إذا علمنا سرعة نوع كيميائي واحد فقط .

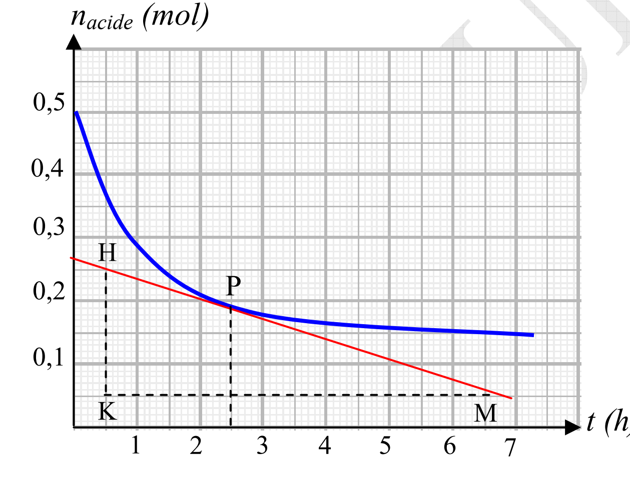
مثال : نمزج في اللحظة $t = 0$ 0,5 mol من حمض الإيثانويك مع كمية من *Propan-2-ol* . نمثل في البيان تغيرات كمية مادة الحمض المتبقية بدلالة الزمن $n_{acide} = f(t)$.

معادلة التفاعل : $CH_3-COOH + C_3H_7-OH = CH_3-COO-C_3H_7 + H_2O$

اوجد من البيان سرعة اختفاء الحمض في اللحظة $t = 2,5\ h$ واستنتج سرعة تشكل النوع $(CH_3\text{-}COO\text{-}C_3H_7)$ في نفس اللحظة .

للعلم ، إن تفاعل كحول مع حمض كربوكسيلي يُعطينا مركبا عضويا يسمى أستر (الوحدة 6) وكذلك الماء .

الحل :



نرسم المماس للبيان في النقطة P التي فاصلتها $t_P = 2,5h$ ، ثم نحسب معامل توجيه هذا المماس ، وهو الذي يمثل سرعة اختفاء الحمض في اللحظة t_P . $a = -\dfrac{HK}{KM}$

$$v_{acide} = -\frac{dn_{acide}}{dt} = -(-\frac{0,2}{6}) = 0,033\, mol/h$$

لدينا في معادلة التفاعل المعاملات كلها متساوية ، أي :

$\alpha = \beta = \gamma = \delta = 1$ ، وبالتالي سرعة تشكل الأستر تساوي سرعة اختفاء الحمض ، $v_{ester} = 0,033\, mol/h$

3 – 5 - سرعة التفـاعل

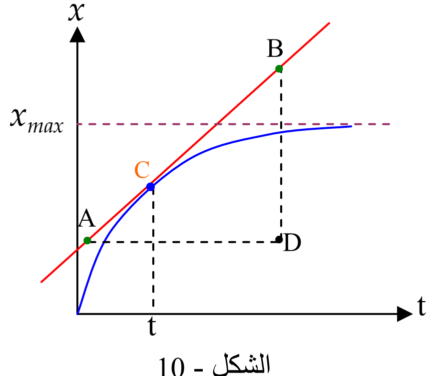
سرعة التفاعل هي مقدار تغيّر تقدّم التفاعل في المدة الزمنية dt ، وتمثل ميل المماس للمنحني $x = f(t)$ في اللحظة t . $v = \dfrac{dx}{dt}$

3 – 6 - السرعة الحجميّة للتفاعل

هي سرعة التفاعل في لتر من المزيج المتفاعل . $v = \dfrac{1}{V}\dfrac{dx}{dt}$

حيث V هو حجم المزيج المتفاعل والذي يكون ثابتا في كل التحولات الكيميائية التي ندرسها .

إذا كانت وحدة $\frac{dx}{dt}$ هي mol/h ووحدة الحجم V هي L ، تكون وحدة السرعة الحجمية $mol.L^{-1}.h^{-1}$



الشكل - 10

وخلاصة :

$$v = \frac{v_A}{\alpha} = \frac{v_B}{\beta} = \frac{v_C}{\gamma} = \frac{v_D}{\delta}$$

تحديد السرعة الحجمية للتفاعل بيانيا في اللحظة t :

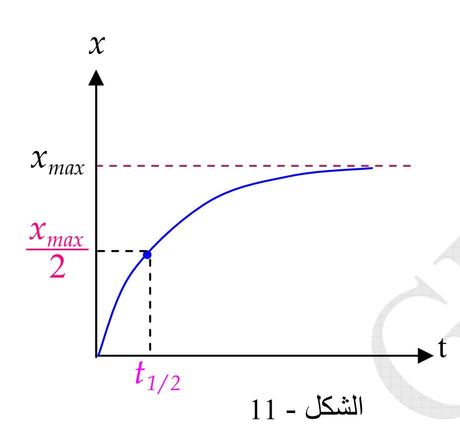
نحدد أولا قيمة معامل توجيه المماس للمنحني $x = f(t)$ في نقطة التماس (C) التي فاصلتها t ، $\frac{dx}{dt} = \frac{BD}{AD}$ (الشكل – 10) ، ثم نقسم الناتج على حجم المزيج المتفاعل (V) .

- **تنقص السرعة الحجمية للتفاعل بمرور الزمن لكي تؤول للصفر .**
- **البيان $x = f(t)$ متشابه في كل التفاعلات ، حيث يؤول إلى خط مقارب أفقي يقطع محور التراتيب في القيمة x_{max} في التفاعلات التامة وفي القيمة x_{final} في التفاعلات غير التامة .**

4 - زمن نصف التفاعل $(t_{1/2})$:

زمن نصف التفاعل هو المدة التي يبلغ فيها تقدم التفاعل نصف قيمة التقدم الأعظمي x_{max} في تفاعل تـام . وكذلك هو المدة التي تُستهلك فيها نصف كمية مادة المتفاعل المحد . ومنه :

$$x(t_{1/2}) = \frac{1}{2}x_{max}$$



الشكل - 11

استنتاج زمن نصف التفاعل من بيان التقدم بدلالة الزمن $x = f(t)$:

نحدّد أولا التقدم الأعظمي للتفاعل x_{max} من بيان التقدم بدلالة الزمن أو من جدول قيم التقدم ، ثم نعيّن نصف هذه القيمة على محور التراتيب ، وبواسطة الإسقاط على محور الفواصل نستنتج مباشرة زمن نصف التفاعل . (الشكل – 11)

ملاحظة 1

بالنسبة لتفاعل بطئ ولم ينته ، يُمكن حساب زمن نصف التفاعل بشرط أن يتجاوز التفاعل قيمة التقدم $x = \frac{x_{max(th)}}{2}$ ، حيث $x_{max(th)}$ هي قيمة التقدم الأعظمي النظري ، والتي نحددها على أساس أن التفاعل تام .

ملاحظة 2

من كل البيانات ، مهما كان المقدار الفيزيائي الممثّل على التراتيب $y = f(t)$ يُمكن تحديد زمن نصف التفاعل ، وذلك بتقسيم القيمة العظمى للمقدار الفيزيـائي y على 2 ، ثم بالإسقاط نحدد قيمة $t_{1/2}$ على محور الزمن . يُمكن أن يكون المقدار y :

- **التقدم x**
- **كمية مادة لنوع كيميـائي متفاعل أو نوع نـاتج أو تركيز مولي**
- **الناقلية أو الناقلية النوعيّة**
- **ضغط غـاز**
- **حجم التكافؤ في المعايرة**

5 - العوامل الحركية المؤثرة في تفاعل كيميائي

نسمي عاملا حركيا لتفاعل كيميـائي كل ما يغير سرعة التفاعل .

- **درجة الحرارة :**

تصبح التفاعلات الكيميـائية أسرع عندما نرفع درجة حرارتها (باستثنـاء التفاعلات الناشرة للحرارة) ، وبالتالي يقلّ زمن نصف التفـاعل $t_{1/2}$.

إذن **درجة الحرارة عـامل حركي .**

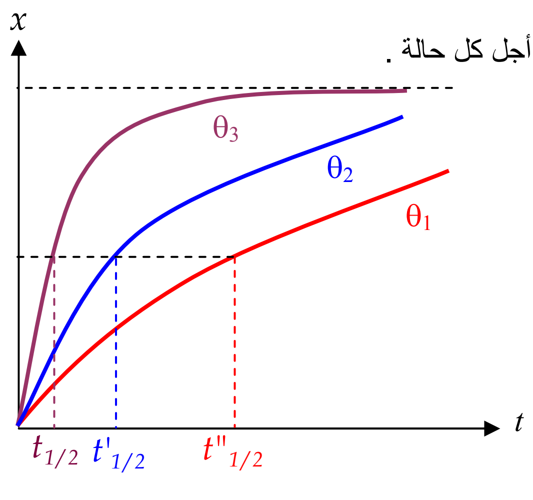
في درجات حرارة متفاوتة ، حيث $\theta_3 > \theta_2 > \theta_1$ ، و تراكيز المتفاعلات نفسها من أجل كل حالة .

نلاحظ التناسب العكسي بين θ و $t_{1/2}$ في الشكل – 12 .

إذا كانت لدينا جملة كيميائية في وسط درجة حرارته θ_1 ، ثم خفضنا درجة حرارتها فجأة إلى القيمة θ_2 ، فإن سرعة التفاعل تنقص مباـشرة . فإذا كان الفرق بين الدرجتين شاسعا يمكن اعتبـار التفاعل في الدرجة θ_2 متوقفا .

تسمى هذه العملية **سَقْي التفاعل .**

يمكن معايرة أحد الأفراد الكيميائية في المزيج ما دام التفاعل متوقفا .



الشكل - 12

- **تراكيز المتفاعلات :**

في نفس درجة الحرارة ، كلما كانت تراكيز المتفاعلات أو أحدها أكبر كلما كانت سرعة التفاعل أكبر في اللحظة $t = 0$.

(نقارن سرعات التفاعلات في لحظة واحدة ، ولتكن $t = 0$ مثلا) .

ملاحظة :

يتعلق التقدم الأعظمي للتفاعل فقط بالمتفاعل المحدّ .

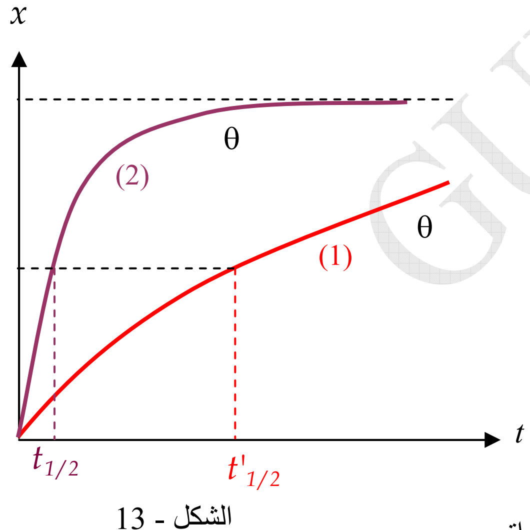
مثلا في تفاعل شوارد اليود (I^-) مع الماء الأكسجيني (H_2O_2)

$$H_2O_{2\,(aq)} + 2\,I^-_{(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} = I_{2\,(aq)} + 2\,H_2O_{(l)}$$

إذا كان مثلا المتفاعل المحد هو الماء الأكسوجيني :

في البيان (1) استعملنا حجما V من الماء الأكسوجيني $[H_2O_2] = 0,2\,mol/L$

في البيان (2) استعملنا حجما V من الماء الأكسوجيني $[H_2O_2] = 0,4\,mol/L$



الشكل - 13

- **الوساطة :**

الوسيط هو نوع كيميائي يعمل على تسريع التفاعل الكيميـائي دون التأثير على كمية النواتج .

- نقول أن الوساطة أنهـا **متجـانسة** إذا كان الوسيط من نفس الحالة الفيزيـائية للمتفاعلات .

مثـال :

نحضّر محلولين متمـاثلين لمزيج من يود البوتاسيوم وبيروكسو ثنائي كبريتات البوتاسيوم . نضيف للمزيج الأول كمية قليلة من محلول كبريتات الحديد الثلاثي $(2Fe^{3+}, 3SO_4^{2-})$ ، أما المزيج الثاني لا نضيف له إي شيء ، فنلاحظ أن اللون الأسمر البنّي يظهر بسرعة

في المزيج الأول ، والسبب هو أن شوارد الحديد III $\left(Fe^{3+}\right)$ تلعب دور وسيط . وهنا الوسيط متجانس لأنه الوسيط محلول والمتفاعلات كذلك عبارة عن محاليل .

- نقول أن الوساطة أنهـا غير **متجـانسة** إذا كانت الحالة الفيزيائية للوسيط تختلف عن الحالة الفيزيـائية للمتفاعلات .

مثال :

الأكسدة الجـافة للإيثـانول (تجربة المصبـاح بدون لهب) ، استعملنا سلكا نحاسيا في درجة الاحمرار الذي يلعب دور وسيط وهو جسم صلب أما ثنائي الأكسجين وأبخرة الإيثـانول فهما غازان ، فهنا الوساطة غير متجانسة .

$$C_2H_5{-}OH \;+\; \frac{1}{2}\;O_2 \;\xrightarrow{\;Cu\;}\; CH_3{-}CHO$$

- نقول عن الوساطة أنها **إنزيمية** إذا كان الوسيط عبارة عن إنزيم . مثلا في المادة الحية تحدث تفاعلات بيوكيميائية تتدخل فيها الإنزيمات كوسائط . يُمكن مثلا تسريع التحلل الذاتي للماء الأكسوجيني $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ بواسطة بعض القطرات من الدّم .

بصفة عامة الإنزيمات عبارة عن بروتينات تحتوي في تركيبها على فجوات بمثابة مراكز فعّالة تتعلق بها المتفاعلات لتتحول كيميائيا .

تُستعمل الإنزيمـات كوسائط في صناعة مجمل المواد الغذائية (خميرة العجين ، الجبن ...)

للمزيد ←

أهمية الوسائط في الصناعة :

تعتمد الصناعة الغذائية وبعض الصناعات الأخرى في تسريع إنتاجها على العوامل الحركية في التحضير الكيميـائي ، فعامل الحرارة مكلف صناعيا ، (ارتفاع سعر البترول) ، لهذا تنصب الأبحاث حاليا نحو استعمال أنجع الوسائط الكيميائية لأنها غير مكلفة .

5 - التفسير المجهري لفعل العوامل الحركية :

نُدخل في مقيـاس غاز حجما V من غـاز ثنائي الأكسجين وحجمين $2\,V$ من غاز ثنائي الهيدروجين .

ننمذج هذا التفاعل في حـالة حدوثه بالمعادلة الكيميائية : $2\,H_{2\,(g)} + O_{2\,(g)} \;=\; 2\,H_2O_{\,(l)}$

في المزيج تتحرك جزيئات O_2 و جزيئات H_2 حركة عشوائية (الحركة البرونية) الناتجة عن الإهاجة الحرارية .

إن الطاقة الحركية المجهرية الناتجة عن التصادمات للجزيئات لا تكفي لانطلاق التفاعل .

لو قربنا الآن عود ثقاب مشتعل من المزيج الغازي يحدث انفجار نـاتج عن حدوث التفاعل بين O_2 و H_2 ، ونلاحظ بخارا في أسفل مقيـاس الغاز دلالة على تكوّن الماء .

ما هو دور درجة الحرارة ؟

إكساب الجزيئات (المتفاعلات) طاقة أكبر تؤدي إلى تصادمات عنيفة بين الجزيئات ، مما يؤدي إلى فك الروابط $O{=}O$ و $H{-}H$ وتكوين روابط جديدة $H{-}O{-}$ في الماء .

5 – 1 - التصادمات المنتجة وتواتر التصادمات :

ليس كل تصادم بين H_2 و O_2 ينتج عنه تفاعل ، بل نتكلم هنا عن التصادمات المنتجة ، أي التي تؤدي إلى فك الروابط .

نعبّر **بتواتر** التصادمات عن عدد هذه التصادمات في وحدة الزمن .

كلما كان تواتر التصادمات مرتفعا ، كان التحوّل الكيميـائي أسرع

التركيز الأكبر للمتفاعلات يزيد من احتمال التصادمات المنتجة .

يتناسب تواتر التصادمات مع درجة الحرارة وتراكيز المتفاعلات

5 – 2 – توضيحـات عن التفسير المجهري :

أ) تصوّر مظاهرة شعبية سياسية في شارع ضيق عدد المشاركين فيها حوالي 1000 شخص ، عدد التصادمات بين المتظاهرين يكون ضئيلا لأن أولا كلهم يتحركون في نفس الجهة وثانيا لأنهم يتحركون ببطء . تصوّر عندما يتدخل بوليس مكافحة الشغب !! ويطلق الرصاص **المطّاطي** والقنابل المسيّلة للدموع ، فتزداد حرارة الشارع فيركض الناس في كل الاتجاهات ، فهنا يزداد تواتر التصادمات وتحدث التفاعلات الكيميائية (المتفاعلات هي الأشخاص سالمون والنواتج هي الضحايا والجرحى) .

تصور الآن لو كان عدد المشاركين حوالي 10 آلاف (إزداد تركيز المتفاعلات) وحدث ما حدث ... أترك لك التعليق !!

ب) نملأ كيسا غير شفاف بكريات سوداء وكريات حمراء ، ونضع على الطاولة قارورتان إحداهما تحتوي على كريات زرقاء والأخرى على كريات خضراء .

نعتبر التحوّل الكيميائي هو : ● + ● = ● + ●

تُدخل يدنا في الكيس ونخرج منه كرتين ، فإذا كانتا من نفس اللون فإن التصادم لم يحدث ، أما إذا كانت إحداهما سوداء والأخرى حمراء فإن التصادم حدث ، لكن لا ندري إن كان هذا التصادم منتجا .

نستعمل زهرة النّرد (*Un dé*) ، حيث نرميه على الطاولة ونتفق أنه مثلا إذا حصلنا على عدد أقل أو يساوي 4 فإن التصادم يكون منتجا أي حدوث التفاعل ، وبالتالي نأخذ كرتين من القارورتين (زرقاء + خضراء) ونضعهما في الكيس .

نعيد التجربة عدة مرات ، فأنت تلاحظ الآن أنه كلما حدث التفاعل تكثر الكريات الخضراء والزرقاء في الكيس ، وبالتالي ينقص احتمال إخراج كرتين إحداهما سوداء والأخرى حمراء (هنا في الواقع تبدأ سرعة التفاعل في التناقص) .

هذا ما يحدث بالضبط أثناء التحول الكيميـائي على المستوى المجهري .